第 29 卷 第 1 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 1
2015 年 1 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH January 2015

表面处理对碳纤维及其复合材料性能的影响

易增博[1] 冯利邦[1,2] 郝相忠[2] 薛向军[2] 郭玉雄[1]

1. 兰州交通大学机电工程学院 兰州 730070
2. 白银市特种碳素新材料工程技术研究中心 白银 730090

摘 要 用去离子水超声、浓硝酸浸泡、浓硝酸超声等对碳纤维进行表面处理, 研究了表面处理对碳纤维的微结构、表面化学组成、相结构、复丝拉伸强度、以及改性碳纤维增强环氧树脂基复合材料的结构和力学性能的影响。结果表明: 硝酸氧化和超声处理对碳纤维表面进行了有效改性, 其中硝酸处理使碳纤维表面粗糙度和含氧官能团数量显著增大, 超声处理使碳纤维获得良好的分散性并使碳纤维比表面积和含氧官能团增加。硝酸氧化与超声空化相结合强化了碳纤维表面的氧化和刻蚀作用, 从而增强了碳纤维与树脂基体界面之间的"机械锚定"和化学键合作用, 使碳纤维与树脂之间的界面结合强度得以有效提高, 从而显著提高了复合材料的力学性能。

关键词 复合材料, 碳纤维, 硝酸, 超声波, 表面改性

分类号 TB332 文章编号 1005-3093(2015)01-0067-08

Effect of Surface Treatment on Properties of Carbon Fiber and Reinforced Composites

YI Zengbo[1] FENG Libang[1,2*] HAO Xiangzhong[2] XUE Xiangjun[2] GUO Yuxiong[1]

1. School of Mechatronic Electromechanical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

2. Baiyin Engineering Research Center of Special Carbon New Materials, Baiyin 730090, China

Manuscript received May 23, 2014; in revised form October 10, 2014.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (0931)4957092, E-mail: fenglb@mail.lzjtu.cn

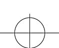
ABSTRACT The carbon fibers were pre-treated by means of ultrasonic irradiation in water, immersion in nitric acid without and with ultrasonic irradiation, respectively. Then the effect of the surface pre-treatments on the microstructure, surface chemical and phase composition, the multifilament tensile strength of carbon fibers as well as the microstructure and mechanical property of the carbon fiber-reinforced epoxy resin composites were investigated. Results show that carbon fiber surfaces can be modified effectively by nitric acid oxidation with ultrasonic irradiation. Thereinto, the nitric acid treatment increases the roughness and the amount of oxygen-containing functional groups of carbon fiber surfaces, while the ultrasonic irradiation leads to a good dispersity of carbon fibers and the increase of the specific surface area and the oxygen-containing functional groups of carbon fiber surfaces. Moreover, the combined effect of the nitric acid oxidation and the ultrasonic cavitations could enhance the oxidizing and etching of the carbon fiber surfaces, which consequently may act as "mechanical anchor" and chemically active sites for enhancing the bonding between carbon fiber and resin matrix, and which further improves the mechanical property of the resulting composites significantly.

KEY WORDS composites, carbon fiber, nitric acid, ultrasonic, surface modification

碳纤维环氧树脂复合材料具有较高的比强度、比模量、耐疲劳强度以及耐烧蚀性能, 广泛应用于军用和民用领域[1]。碳纤维的类石墨结构使其表面呈化学惰性, 不易被树脂浸润和发生化学反应。这种化学惰性导致其与基体树脂的粘结性能差[2,3], 不利于制备性能优异的碳纤维增强树脂基复合材料。对碳纤维表面进行改性可增加表面的极性官能团和粗糙度, 使碳纤维与树脂的润湿性和反应性改善, 从而提高复合材料的界面结合强度[4,5]。碳纤维表面改性的常用方法有氧化法、等离子体法、表面涂层法、化学接枝法等[5]。

超声波作为一种特殊的能量输入方式, 其作用超过光、电、热方法[6]。超声波空化气泡的崩裂产生的高温、高压能大大促进化学反应在固体表面处的发生, 提高反应活性和反应速度; 其次, 超声波的高频振动有利于碳纤维在液体中较好的分散, 气泡在

2014年5月23日收到初稿; 2014年10月10日收到修改稿。
本文联系人: 冯利邦



崩裂时产生的高速微射流和冲击波使固体的表面产生凹蚀[6, 7]。用去离子水超声、浓硝酸浸泡、浓硝酸超声等对碳纤维进行表面处理，研究其对碳纤维及其复合材料性能的影响。

1 实验方法

1.1 碳纤维表面处理

将T300型PAN基碳纤维(线密度: 360 g/km, 体密度: 1.74−1.79 g/cm^3)用体积比为1:1的乙醇/丙酮回流处理48 h，以脱除碳纤维表面的上浆剂。对脱胶后的碳纤维进行表面处理：在60℃去离子水中超声(KS-250EⅡ型超声波清洗仪，功率250 W，频率40 kHz)处理2 h；在60℃浓硝酸浸泡处理2 h；以及在60℃将65%浓硝酸(化学纯)超声处理2 h。处理完成后将碳纤维清洗至中性，再于80℃真空下烘干至恒质量。

1.2 碳纤维增强环氧树脂复合材料制备

按照纤维与树脂质量比为6:4的比例称取E-51环氧树脂(工业级)，用丙酮稀释至浓度为36%后加入熔融的间苯二胺(分析纯)并分散混合均匀，其用量为环氧树脂的14%(质量分数)。采用正交刷将配好的树脂胶液涂刷到碳纤维布的正反两面，然后置于平板模压板之间进行固化：在室温静置浸渍6−8 h→85℃/2 h→130℃/2 h→180℃/2 h。固化完成后随炉冷却到室温。在固化过程中每2 h对工装进行加压一次，最终加压至复合材料厚度为2 mm。

1.3 性能表征

用JSM-5600LV型冷场发射型扫描电子显微镜观察材料表面和断面形貌，同时用EDS能谱测试碳纤维表面元素含量；用日本岛津XRD－7000型X射线衍射仪(XRD)分析碳纤维的相结构。

参照GB/T3362-2005，用日本岛津AG-10型万能试验机测试碳纤维复丝拉伸强度，复丝拉伸强度为

$$\delta_t=\frac{p\times p_f}{t}\times10^{-6} \quad (1)$$

式中δ_t—拉伸强度(MPa)；P—破坏载荷(N)；ρ_f—复丝体密度(kg/m^3)；t—复丝线密度(kg/m)。

分别参照GB/T1447-2005和GB/T1449-2005制样，用日本岛津AG-50型万能试验机测试复合材料的拉伸强度和弯曲强度，拉伸试样和抗弯试样尺寸分别为250 mm×25 mm×2 mm和40 mm×15 mm×2 mm，加载速率分别为5 mm/min和1 mm/min。

2 结果和讨论

2.1 表面处理方式对碳纤维表面形貌的影响

分别经过脱上浆剂、60℃去离子水超声、60℃浓硝酸浸泡及60℃浓硝酸超声不同方式处理后，碳纤维的表面形貌照片如图1所示。从图1a和图1e可

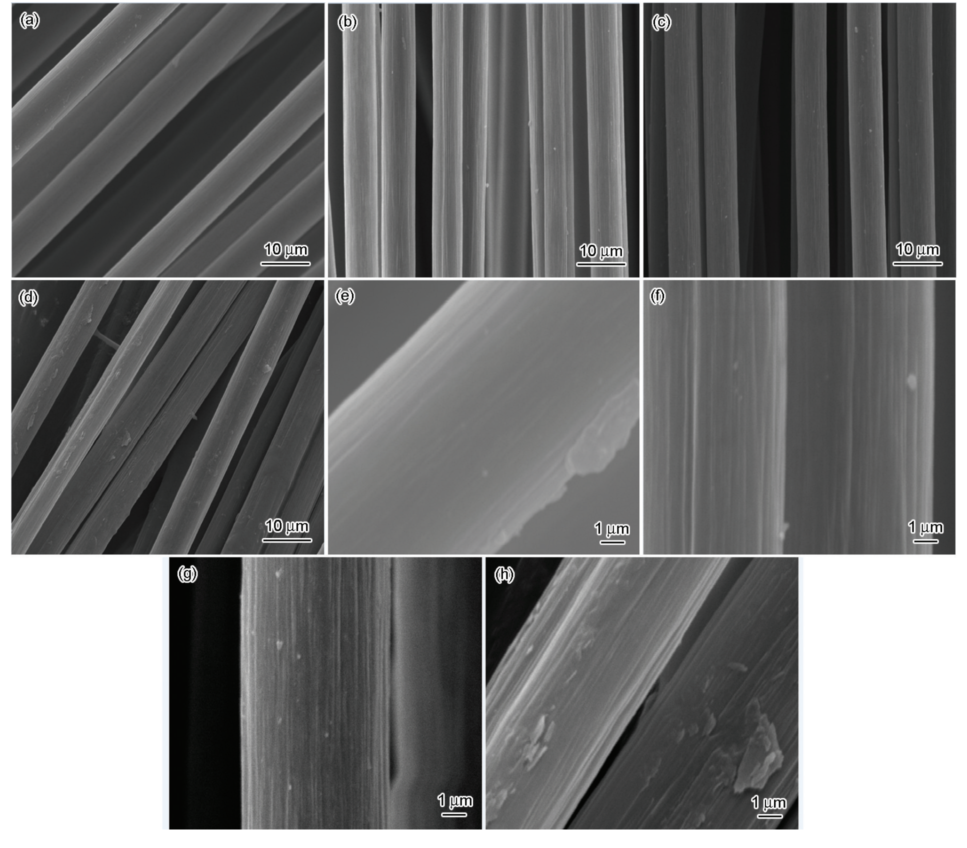


图1 用不同方式表面处理后碳纤维的SEM像

Fig.1 SEM images of CF treated after different modes: (a, e) desized; (b, f) ultrasonic treated at 60℃/2h in water; (c, g) treated at 60℃/2h in nitric acid; (d, h) ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid

以看出: 脱胶后碳纤维丝表面比较光滑, 而经过60℃去离子水超声2 h(图1b和图1f)后碳纤维表面出现了沟壑结构且表面变粗糙, 表明超声波的"空化效应"对碳纤维表面冲击产生了"空化刻蚀"作用[6]。在60℃浓硝酸浸泡2 h的碳纤维, 硝酸的氧化刻蚀使其表面的沟壑变得均匀密集, 沟壑之间的脊梁较窄(图1c和图1g)。在硝酸-超声协同作用下的碳纤维(图1d和图1h)表面不仅产生了较深的沟壑, 而且表面新增了大量大小不一的块状、球状或线状等凸起和斑痕, 从而使碳纤维表面变得较为粗糙。其原因是, 碳纤维表面被氧化刻蚀的同时伴随超声波的"空化效应", 在固液界面处产生了高速的微射流和冲击波[6-8], 从而使碳纤维表面得到有效改性。以上结果表明, 在60℃去离子水超声处理2 h对碳纤维表面形貌的影响不是很大, 浓硝酸对碳纤维表面的氧化刻蚀相比超声波的"空化效应"更显著些, 而在超声波和浓硝酸协同作用下, 氧化刻蚀和空化作用使碳纤维表面变得十分粗糙。

2.2 表面处理方式对碳纤维表面元素含量的影响

用不同方式处理的碳纤维表面元素含量的能谱图和数据分别如图2和表1所示。可以看出: 脱除上浆剂的碳纤维表面的C元素含量较高而O元素含量较低。而分别经60℃去离子水超声、60℃浓硝酸浸泡以及60℃浓硝酸超声处理后的碳纤维表面C元素含量依次逐渐降低而O元素含量逐渐增加, 从而使碳纤维表面的O/C的比例逐渐升高。其原因是, 脱除上浆剂后的碳纤维表面含氧官能团数量较少。在60℃水超声2 h后, 在超声波"空化效应"作用下水溶

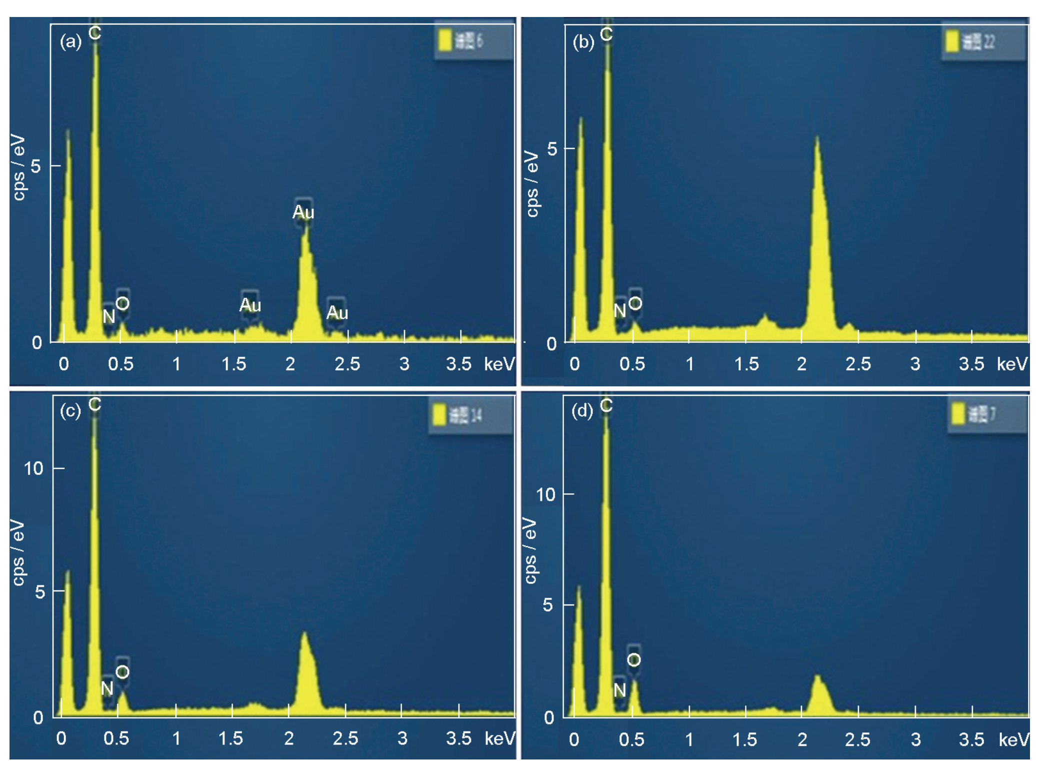


图2 不同方式表面处理后碳纤维的EDS能谱图

Fig.2 EDS spectra of CF treated after different modes: (a) desized; (b) ultrasonic treated at 60℃/2 h in water; (c) treated at 60℃/2 h in nitric acid; (d) ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid

表1 不同方式表面处理后碳纤维表面元素含量的变化.

Table 1 Changes of the element content at CF surfaces treated after different modes

CF	Element content		
	C/%, mass fraction	O/%, mass fraction	O/C
Desized	95.65	4.35	0.05
Ultrasonic treated at 60℃/2 h in water	91.47	8.53	0.09
Treated at 60℃/2 h in nitric acid	88.71	11.29	0.12
Ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid	87.04	12.96	0.15

液中产生·OH等自由基[6, 7], 使碳纤维表面发生了一定程度的氧化。在60℃浓硝酸浸泡2 h后, 碳纤维表面受到的浓硝酸氧化作用使纤维表面的羟基、羰基、羧基和内酯基等含氧官能团含量增加[5, 8], 从而使碳纤维表面的O元素含量增加到11.29%。在60℃浓硝酸超声2 h后, 超声波的协助强化了浓硝酸对纤维表面的氧化作用, 使碳纤维表面的O元素含量进一步升高达到12.96%, 比脱除上浆剂后的碳纤维表面O元素含量增大了2倍。以上结果表明: 浓硝酸的氧化对碳纤维表面O元素含量的增大作用突出, 而超声波的"空化效应"进一步促进了碳纤维表面的氧化刻蚀, 二者的协同作用使得碳纤维表面的O/C比例得到较大程度地提高、表面活性基团增加更多。

2.3 表面处理方式对碳纤维复丝拉伸强度的影响

图3给出了不用方式处理后碳纤维复丝拉伸强度的变化。可以看出: 这几种表面处理方式均使碳纤维复丝的拉伸强度有所降低。其原因是, 碳纤维在处理过程中表面受到不同程度的刻蚀, 从而削弱了纤维的强度。而且, 碳纤维表面刻蚀效果越明显, 其拉伸强度下降越大。同时, 相对于在60℃水超声处理, 在60℃浓硝酸浸泡处理后的碳纤维复丝拉伸强度低些。这说明, 处理温度和时间相同时, 相对于超声波的"空化效应", 浓硝酸对纤维表面氧化刻蚀效果更显著, 从而对碳纤维拉伸强度有更大的影响。而浓硝酸氧化和超声空化相结合对碳纤维表面刻蚀最为严重, 导致碳纤维复丝拉伸强度下降最大, 达到了约5.8%。尽管这对碳纤维的拉伸性能有所影响, 但是, 在碳纤维复丝拉伸强度下降不多的前提下处理后碳纤维表面的粗糙度和表面活性增大, 更有利于制备界面结合牢固的树脂基复合材料。

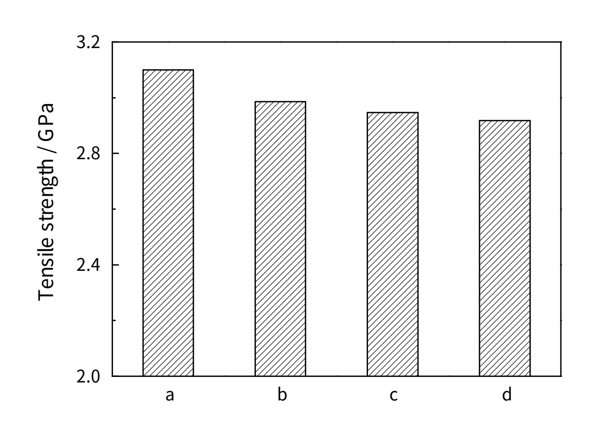


图3 不同方式表面处理后碳纤维拉伸强度的变化

Fig.3 Tensile strength variation of CF treated after different modes: (a) desized; (b) ultrasonic treated at 60℃/2 h in water; (c) treated at 60℃/2 h in nitric acid; (d) ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid

2.4 表面处理方式对碳纤维相结构的影响

图4给出了不同方式处理后碳纤维的XRD图谱。可以看出: 经不同方式处理后碳纤维在2θ=25°左右处都有一较为明显的衍射峰。这个衍射峰属于石墨结构的(002)晶面衍射所致, 其中图4a, b和c中的(002)衍射峰强度基本稳定, 而图4d中的(002)衍射峰变得较为平缓且强度有所减小。另外, 碳纤维在2θ=43°附近处都出现了一个较弱的峰, 这是石墨结构的(100)晶面衍射峰。同样, 图4a, b和c中的(100)衍射峰基本相同, 但是图4d中的(100)衍射峰却变得更加尖锐, 强度略有提高。根据公式(2)和公式(3), 利用XRD图中的(002)峰可计算出碳纤维石墨微晶的层间距d_{002}和微晶堆叠厚度L_c, 而利用XRD图中的(100)峰可计算石墨微晶沿纤维轴方向的晶面宽度L_a[5], 计算结果列于表2。

$$d_{002} = \lambda/(2\sin\theta) \tag{2}$$

$$L = K\lambda/(\beta\cos\theta) \tag{3}$$

式中θ为散射角; λ为X衍射线的波长(λ=0.1542 nm); K为形状因子, 计算L_c时K值取0.94, 计算L_a时K值取1.84; β为实测半高宽[5]。

从表2可见: 在60℃浓硝酸超声2 h的碳纤维中石墨微晶层间距d_{002}从0.362 nm减小为0.358 nm, 说明经硝酸-超声处理后碳纤维的结晶度提高而晶体排列更为紧凑; 而L_c与其它相同, 都约为2.1 nm, 说明硝酸-超声处理对石墨片层堆叠方向的尺寸基本无影响。而相对应的石墨微晶沿纤维轴向的宽度L_a从13.80 nm减小为13.60 nm, 表明硝酸-超声处理的细晶化作用使微晶尺寸变小。这些结果表明: 在超声波的"空化效应"作用下浓酸溶液在纤维缺陷处与sp杂化的碳原子反应, 使一部分碳原子向sp^2杂化转

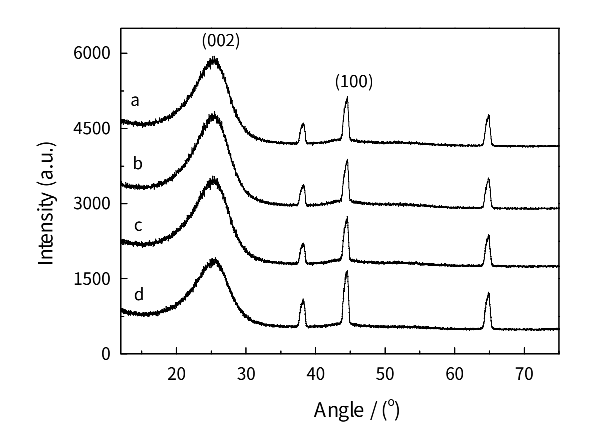


图4 不同方式表面处理后碳纤维的XRD图

Fig.4 XRD patterns of CF treated after different modes: (a) desized; (b) ultrasonic treated at 60℃/2 h in water; (c) treated at 60℃/2h in nitric acid; (d) ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid

表2 不同方式表面处理后碳纤维的相结构参数

Table 2 Phase structure parameters of CF treated after different modes

CF	(002) crystallographic plane				(100) crystallographic plane			
	2θ/°	d/nm	β/rad	L_c/nm	2θ/°	d/nm	β/rad	L_a/nm
Desized	24.61	0.362	0.0707	2.10	44.29	0.205	0.0113	13.80
Ultrasonic treated at 60℃/2 h in water	24.63	0.361	0.0708	2.09	44.28	0.205	0.0113	13.80
Treated at 60℃/2 h in nitric acid	24.63	0.361	0.0703	2.11	44.29	0.205	0.0114	13.78
Ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid	24.77	0.358	0.0724	2.06	44.16	0.205	0.0115	13.60

变, 从而弥补了一部分缺陷, 使碳纤维表面中的类石墨层状结构变得更加致密及有序化[9]。碳纤维的表面活性与处于边缘位置的碳原子数目有关。石墨微晶越小, 处于碳纤维表面棱角和边缘位置的不饱和碳原子数目越大, 表面活性越高[5, 10], 越有利于与树脂结合。因此, 硝酸-超声处理使得碳纤维中的微晶尺寸变小, 碳纤维表面活性增大, 从而有利于与树脂产生有效结合。

2.5 表面处理方式对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

2.5.1 复合材料拉伸强度和弯曲强度　图5给出了经不同方式处理后的碳纤维增强的环氧树脂复合材料的拉伸强度和弯曲强度对比。可以看出, 分别经过脱上浆剂、60℃去离子水超声、60℃浓硝酸浸泡以及60℃浓硝酸超声处理的碳纤维增强的复合材料, 其拉伸强度和弯曲强度均分别依次增大。这表明, 硝酸氧化和超声处理均对碳纤维表面进行了有效改性, 从而提高了碳纤维增强复合材料的拉伸强度和弯曲强度。同时, 在60℃浓硝酸浸泡后碳纤维增强的复合材料拉伸强度和弯曲强度比60℃去离子水超声的明显提高, 说明硝酸浸泡处理后的效果较单一超声处理后的要好, 而超声协助硝酸处理对碳纤维增强的复合材料的拉伸强度和弯曲强度的改善效果更为显著。其原因有: 一, 浓硝酸处理后的碳纤维表面粗糙度和含氧官能团含量显著增大; 二, 超声处理使碳纤维具有很好的分散性且强化了硝酸对碳纤维表面的氧化刻蚀作用, 从而增强了碳纤维与树脂基体界面之间的“机械锚定”和化学键合作用, 使碳纤维与树脂之间的界面结合强度得以提高, 从而使复合材料的力学性能得到显著提高。

2.5.2 复合材料弯曲载荷-位移关系曲线　在对经不同方式处理后的碳纤维增强的环氧树脂复合材料进行抗弯试验时发现, 每种改性碳纤维增强的复合材料的弯曲载荷-位移关系曲线都有各自的特点和规律, 具体结果如图6所示。从图6中最高峰的变化可见: 分别经过脱上浆剂、在60℃去离子水超声、在60℃浓硝酸浸泡以及在60℃浓硝酸超声处理

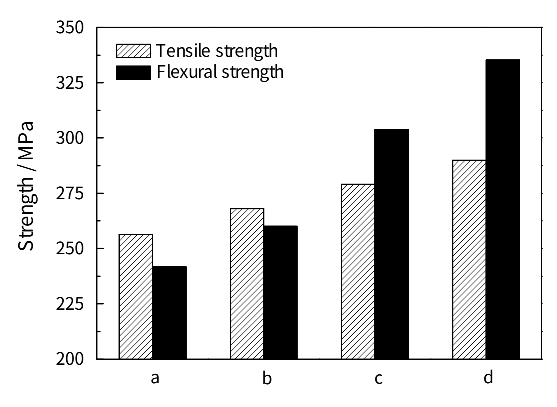


图5　不同方式表面处理后碳纤维增强的复合材料的拉伸强度和弯曲强度对比

Fig.5 Tensile strength and flexural strength of composites reinforced with different CF: (a) desized; (b) ultrasonic treated at 60℃/2 h in water; (c) treated at 60℃/2 h in nitric acid; (d) ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid

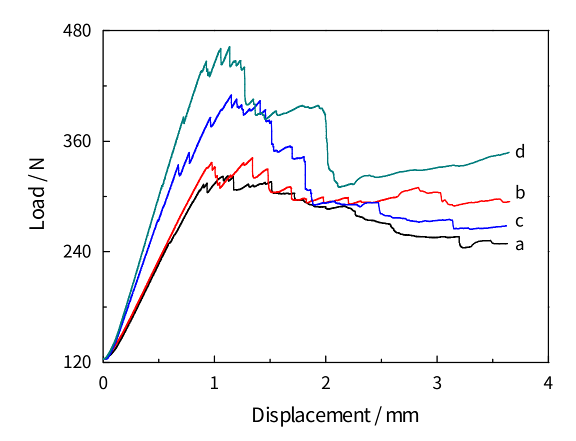


图6　不同方式表面处理后碳纤维增强的复合材料的弯曲载荷-位移关系图

Fig.6 Load- displacement diagram of composites reinforced with different CF: (a) desized; (b) ultrasonic treated at 60℃/2 h in water; (c) treated at 60℃/2 h in nitric acid; (d) ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid

的碳纤维增强的复合材料的最大弯曲载荷均出现在0.5~1.5 mm位移区间内, 并且最大弯曲载荷依次在不断增大, 其中经浓硝酸浸泡(图6c)和经硝酸-超声处理(图6d)的碳纤维增强的复合材料的最大弯曲载荷增大更为显著, 表明此时复合材料的强度更高。同时, 在载荷达到最大值之后, 随着位移的增大复合材料的载荷下降趋势各异。其中, 经硝酸处理过的碳纤维增强的复合材料(图6c和图6d)达到最大载荷后, 在位移增加很小之后载荷都出现了突然降低的情况, 而且两者中60℃浓硝酸超声处理后载荷下降幅度更为明显。这表明, 经过这两种方式处理后碳纤维与树脂基体的界面结合强度更高, 在最大载荷作用下复合材料出现了许多纤维的整体断裂, 从而使复合材料的承受载荷下降明显。复合材料的界面结合强度越高材料越易表现为脆性断裂[11], 说明此时复合材料更倾向于脆性断裂。而对于经超声波处理的碳纤维增强的复合材料(图6b和图6d), 在位移从2 mm增加至3.5 mm的阶段其弯曲载荷都出现略微上升的现象。这表明, 碳纤维经超声处理后分散性较好, 纤维丝均匀地分布在树脂基体中, 在外力作用下基体可以将载荷均匀地分配给纤维, 从而此时承载力升高。由此可见, 碳纤维经60℃浓硝酸及超声协同处理后, 纤维较好的分散性以及它和树脂基体较强的界面结合使复合材料所承受的最大弯曲载荷显著提升而承载力得到有效分配。

2.6 表面处理方式对复合材料断面形貌的影响

图7给出了经不同方式处理后的碳纤维增强的环氧树脂复合材料的弯曲断面SEM照片。从图7a和图7e可见: 脱上浆剂后的碳纤维增强的复合材料经过抗弯试验后, 基体与纤维脱粘严重, 脱粘后的基体散落在断面上, 断面较为杂乱且发生分层。碳纤维在树脂基体中分散不均匀, 纤维周围存在贫胶或胶液聚集的现象。这表明, 碳纤维丝的分散性不好, 界面结合强度较低, 断裂过程中纤维与基体脱粘较

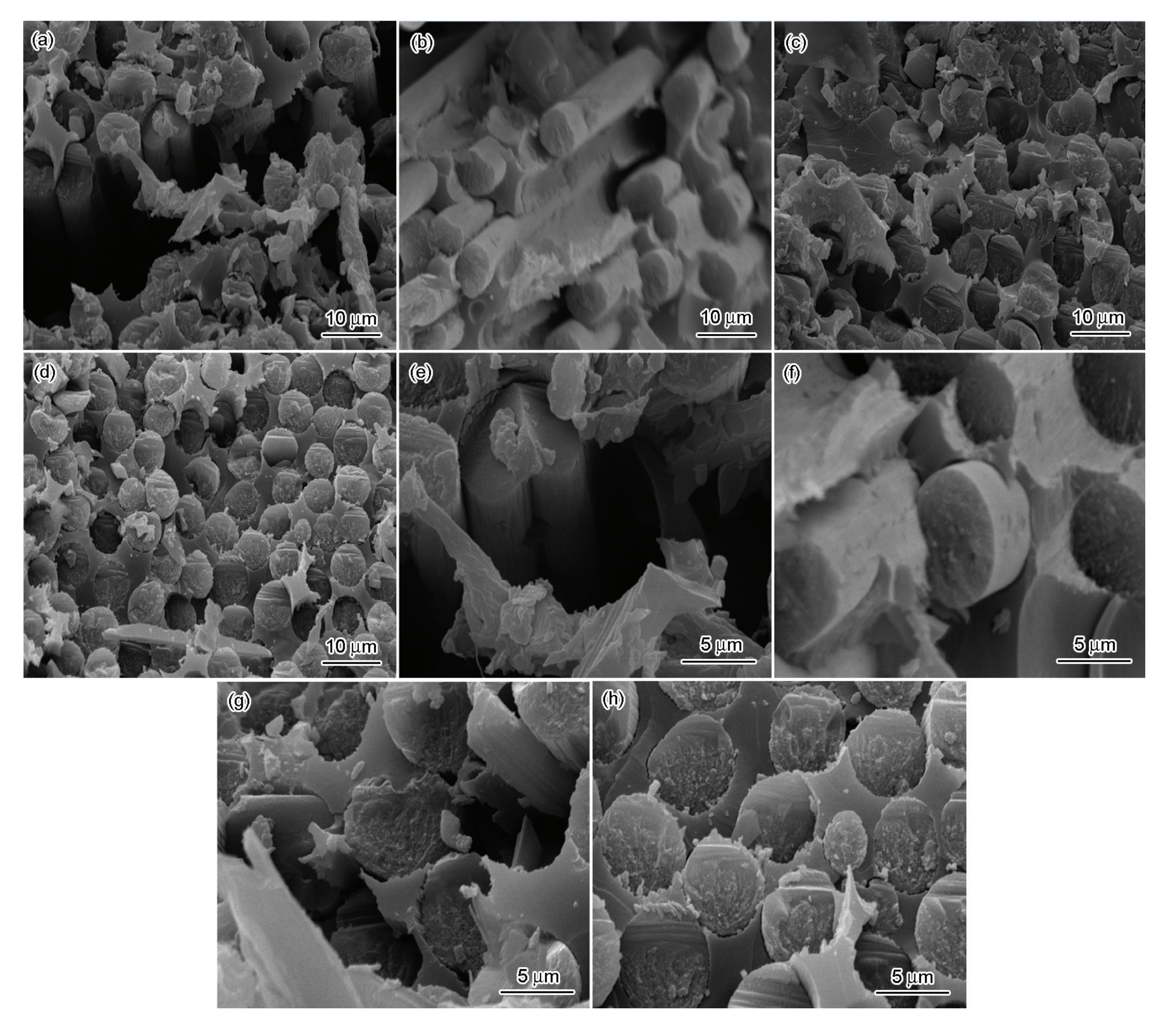
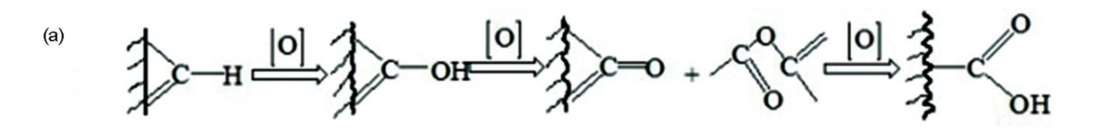


图7 不同方式表面处理后碳纤维增强的复合材料的弯曲断面SEM照片

Fig.7 SEM photographs of composites flexural fracture sections reinforced with different CF: (a, e) desized; (b, f) ultrasonic treated at 60℃/2 h in water; (c, g) treated at 60℃/2 h in nitric acid; (d, h) ultrasonic treated at 60℃/2 h in nitric acid

(a)



(b)

Cavitation jet

Cavitation erosion

(c)

HO
OH
·OH
HO
OH
HO
COOH
·OH
HO
O

图 8 硝酸-超声表面处理改性碳纤维的作用机理示意图

Fig.8 Schematic action mechanism of CF modification processed with nitric acid-ultrasonic: (a) nitric acid oxidation etching; (b) ultrasonic cavitation etching; (c) the oxidation of free radicals

多。图 7b 和图 7f 中断面呈现为参差不齐的阶梯状, 碳纤维在基体中分散相对均匀, 基体上留下较深的孔洞, 断裂过程有纤维脱粘拔出现象。这表明, 只进行超声处理的碳纤维增强的复合材料界面结合不是特别牢固, 在材料破坏过程中大部分纤维并非整体断裂, 这种纤维的先后断裂使复合材料载荷持续时间较长。图 7c 和图 7g 中断面整齐没有分层, 但是存在树脂富集或贫乏区域, 断面上留下稀疏的突出基体, 断裂过程纤维脱粘拔出少。这说明, 经硝酸处理后纤维分散性不好, 但纤维与树脂基体的界面结合强度得到了提高, 表现出脆性断裂的特征。图 7d 和图 7h 中断面整齐清晰没有分层, 碳纤维在基体中分散最为均匀, 留下孔洞较少且都较浅, 断裂过程大部分纤维表现出整体断裂。这表明, 经硝酸和超声协同处理的碳纤维分散性较好, 改性纤维与树脂基体的界面结合强度得到了显著地提高, 断裂过程更倾向于脆性断裂。

2.7 硝酸-超声协同处理碳纤维的作用机理及增强复合材料机理

图 8 给出了推断的硝酸-超声协同处理改性碳纤维的作用机理示意图。图 8a 给出了硝酸氧化刻蚀碳纤维的过程示意。经过硝酸的氧化刻蚀后碳纤维表面粗糙度增大, 表面逐步产生了羟基、羰基、羧基等含氧极性官能团、且其含量随着刻蚀时间的延长而逐步增加。图 8b 和图 8c 分别给出了超声处理对碳纤维表面进行空化作用和氧化刻蚀的过程。在超声冲击波作用下热解产生·OH 自由基和过氧化氢[9], 并对碳纤维表面产生冲击刻蚀。同时, 热解产生的·OH 自由基和过氧化氢对碳纤维表面起到了一定程度的氧化, 从而使纤维比表面积增加、含氧官能团增加, 这大大提高了纤维与树脂基体的层间结合力[12]。因此, 硝酸与超声波的协同作用强化了对碳纤维表面的氧化及刻蚀作用, 使碳纤维表面粗糙度和含氧极性官能团含量进一步提高。纤维表面较多的含氧官能团与基体树脂及胺类固化剂形成较多、较强的化学键, 使两相界面形成较强结合; 另一方面, 粗糙的表面使复合时树脂流入沟槽或凹坑, 两相固化后形成有力的机械咬合而呈现出锚定效应, 将碳纤维与树脂紧密地复合在一起。较强的机械锚定和化学键合共同形成了牢固结合的界面, 从而使复合材料具有较高的力学性能。

3 结　论

1. 对脱胶后的碳纤维用 60℃的去离子水超声、浓硝酸浸泡、浓硝酸超声等表面处理后, 硝酸-超声协同作用对碳纤维表面产生了有效改性。

2. 硝酸-超声协同对碳纤维进行改性表面处理使氧化刻蚀和空化效应相结合，改善了碳纤维的分散性，使碳纤维表面变得粗糙、表面的含氧官能团数量增加，碳纤维的微晶尺寸减小、结晶度提高。

3. 硝酸-超声协同对碳纤维改性表面处理增大了碳纤维与基体树脂界面间的机械锚定作用，提高了碳纤维与基体树脂之间的润湿性和反应性，促进了界面间的化学键合，从而提高了碳纤维增强环氧树脂复合材料的拉伸强度和弯曲强度。

参 考 文 献

1 L. C. Hollaway, A review of the present future utilization of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in service properties, Construction and Building Materials, **24**(11), 2419(2010)

2 S. J. Park, Y. J. Jung, S. Kim, Effect of fluorine－oxygen mixed gas treated graphite fibers on electrochemical behaviors of platinum－ruthenium nanoparticles toward methanol oxidation, Journal of Fluorine Chemistry, **144**, 124(2012)

3 W. Song, A. J. Gu, G. Z. Liang, Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites, Applied Surface Science, **257**(9), 4069(2011)

4 A. Kafi, M. Huson, C. Creighton, J. Y. Khoo, Effect of surface functionality of PAN- based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites, Composites Science and Technology, **94**, 89(2014)

5 YANG Hongbin, WANG Jing, WU Huimin, FU Yaqin, Effect of silica sol modification on the tensile property of carbon fiber/epoxy composites, Chinese Journal of Materials Research, **27**(1), 108(2013)
(杨洪斌, 王 靖, 吴惠敏, 傅雅琴, 硅溶胶改性处理对碳纤维/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响, 材料研究学报, **27**(1), 108(2013))

6 JIN Changshan, *Ultrasonic Engineering*, (Harbin: Harbin Institute of Technology press, 1989)p.150
(金长善, *超声工程*, (哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1989)p.150)

7 M. Keswani, S. Raghavan, R. Govindaraian, I. Brown, Measurement of hydroxyl radicals in water cleaning solutions irradiated with megasonic waves, Microelectronic Engineering, **118**, 61(2014)

8 N. W. Zhu, X. Chen, T. Zhang, P. X. Wu, P. Li, J. H. Wu, Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes, Bioresource Technology, **102**(1), 422(2011)

9 WEI Nan, WANG Jingwen, Influence of ultrasonic oxidation on surface properties of carbon fibers, Materials of Mechanical Engineering, **35**(11), 28(2011)
(魏 楠, 王经文, 超声氧化处理对碳纤维表面性能的影响, 机械工程材料, **35**(11), 28(2011))

10 O. Parisa, D. Loidl, H. Peterlik, Texture of PAN and pitch- based carbon fibers, Carbon, **40**, 551(2002)

11 S. L. Gao, E. Mäder, S. F. Zhandarov, Carbon fibers and composites with epoxy resins: topography, fractography and interphases, Carbon, **42**, 515(2004)

12 LIU Li, ZHANG Xiang, HUANG Yudong, Effect of ultrosonic on surface characteristics of aramid, Acta Materiae Compositae Sinica, **2**(20), 35(2003)
(刘 丽, 张 翔, 黄玉东, 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响, 复合材料学报, **2**(20), 35(2003))

